

アミノ酸を含む白金(?) - オレフィン錯体の立体化学的研究

著者	紺谷 和夫
号	272
発行年	1971
URL	http://hdl.handle.net/10097/23605

氏名・（本籍）	紺 谷 和 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 2 7 2 号
学位授与年月日	昭和 4 6 年 7 月 2 8 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学第二専攻修了
学位論文題目	アミノ酸を含む白金（Ⅱ）-オレフィン錯体の 立体化学的研究
論文審査委員	（主査） 齋 藤 一 夫 教授 田 中 信 行 教 授 桜 井 英 樹 助教授 藤 田 純之佑

論 文 目 次

- 第 1 章 緒 言
- 第 2 章 アミノ酸を含む白金（Ⅱ）-エチレン錯体の合成
- 第 3 章 アミノ酸を含む白金（Ⅱ）-エチレン錯体の赤外および可視紫外吸収
スペクトル
- 第 4 章 L-プロリンを含む白金（Ⅱ）-オレフィン錯体の円偏光二色性と絶対構造
- 第 5 章 オレフィンの配位した光学活性な白金（Ⅱ）錯体におけるラセミ化および
置換反応
- 第 6 章 総 括

論文内容要旨

第1章 緒 言

金属オレフィン錯体の発見は極めて古いにもかかわらず、それらの構造、反応などの研究が活発に行なわれ、明らかになってきたのは比較的最近になってからのことである。

本研究の目的は、光学活性な白金(Ⅱ)－オレフィン錯体を合成し、その構造を明らかにし、さらに、これら錯体を用いて、配位しているオレフィンのラセミ化および置換反応などの反応論的研究を行なうことである。現在、光学活性な白金(Ⅱ)－オレフィン錯体の種類は極めて限られている。また、白金(Ⅱ)－オレフィン錯体の反応論的研究は、安定度定数を求めるもの以外、他の研究はあまりみられない。配位しているオレフィンの交換反応も核磁気共鳴を使った研究が2～3見られるけれども、いずれも定性的なものである。

本研究では光学活性配位子として、簡単に入手できる光学活性アミノ酸、とくにL-プロリンを用いた。

本章では、白金(Ⅱ)－オレフィン錯体の合成、構造、平衡論、速度論に関するこれまでの研究を簡単に紹介し、本研究の目的を述べた。

第2章 アミノ酸を含む白金(Ⅱ)－エチレン錯体の合成

2座のアミノ酸アニオンとオレフィンを含む白金(Ⅱ)錯体には、図1に示したような2種の幾何異性体が可能である。これまでの研究では、グリシンなど2, 3のアミノ酸イオンでN-トランス異性体のみが合成され、その構造が推定されてきた。本研究ではこれら両異性体の合成を試み、L-アラニンでは、図2に示したような合成経路によって成功した。グリシン(glyH), サルコシン(sarH)では③の化合物が結晶として単離され、④のO-トランス異性体はえられなかった。N-トランス異性体は、Zeise塩とアミノ酸を反応させるとえられる。このO-トランス異性体とN-トランス異性体の合成は配位子のトランス効果の強さの違いを利用したものであ

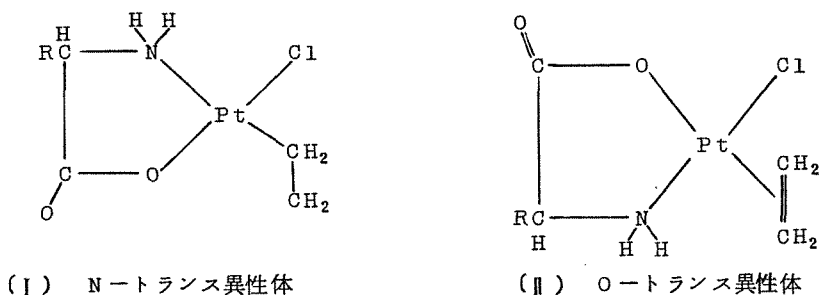


図1 アミノ酸を含む白金(Ⅱ)－オレフィン錯体の幾何異性体

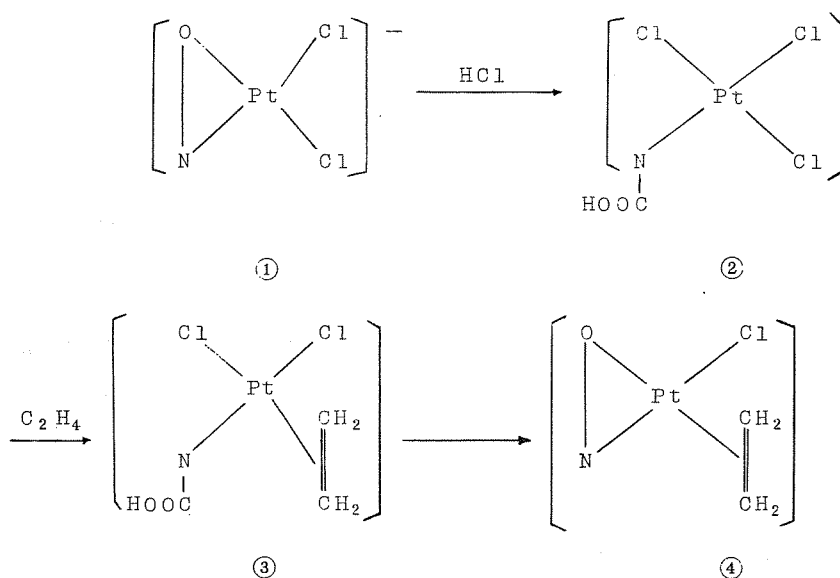


図2 O-トランス異性体の合成経路

る。これら両異性体の合成の成功によって、それぞれの化学的性質を比較することが可能になり、その構造を推定することができた。つまり、N-トランス異性体とO-トランス異性体の3規定塩酸溶液に対する挙動は、配位子のトランス効果および白金に対する窒素原子と酸素原子の親和性とよく対応している。

第3章 アミノ酸を含む白金(II)-エチレン錯体の赤外および可視紫外吸収スペクトル

第2章で述べた両異性体の構造を確認するために、両異性体の赤外および可視紫外吸収スペクトルを検討した。

$\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{glyH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ の遠赤外吸収スペクトルが、白金-塩素の伸縮振動の領域に二本の吸収を示すことから、塩化物イオンは互いにシス位にあることがわかる。この錯体がフリーのカルボン酸、 $-\text{COOH}$ の吸収を示すことから、グリシンはアミノ基で単座配位している構造であることがわかった。

L-アラニン(alaH)錯体では、O-トランス異性体の白金-塩素伸縮振動は、N-トランス異性体のものより低波数側にある。これはアミノ基のトランス効果がカルボキシル基のものより強いためであるとして説明した。

L-アラニン錯体のN-トランス異性体は3規定塩酸中では、L-アラニンを解離し、 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ になっているけれども、O-トランス異性体は、 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{L-alaH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ となっていることが可視紫外吸収スペクトルよりわかった。また、トランス効果の非常

に強い配位子がある場合、そのトランス位の配位原子の種類を変えても、可視紫外吸収スペクトルにあまり影響を示さないことがわかった。

赤外および可視紫外吸収スペクトルからもO-トランス異性体とN-トランス異性体の構造が確認された。

第4章 L-プロリンを含む白金(II)-オレフィン錯体の円偏光二色性と絶対構造

光学活性錯体合成のため、アミノ酸としてL-プロリン(L-prolH)を用いた。L-プロリン錯体は結晶化し易く、光学活性錯体をえ易い。用いた錯体は、trans(N)-[Pt Cl(L-prol)(olefin)]である。これら錯体はジアステレオマーを生ずるので、適当な溶媒から分別結晶することによって光学活性錯体をえた。この際、溶媒の種類によって違ったジアステレオマーがえられることがわかった。

錯体の円偏光二色性スペクトルを測定することによって次のことがわかった。

- (1) $23,000\text{cm}^{-1} \sim 28,000\text{cm}^{-1}$ (d→d 遷移) 領域では、アミノ酸のCDへの寄与に比べて、オレフィンの寄与が著しく大きく、この領域のCDの符号に基づいて、配位しているオレフィンの絶対配置が推定できる。
- (2) L-プロリンとオレフィンによる隣接効果には加成性がみられ、これら二つの配位子間には相互作用があまりみられない。
- (3) N-トランス異性体では、オレフィンの交換反応の際、立体選択的配位はみられない。

第5章 オレフィンの配位した光学活性な白金(II)錯体におけるラセミ化および置換反応

[Pt Cl(L-prol)(2-methyl-2-butene)], [Pt Cl(L-prol)(trans-2-butene)] 錯体を、濃塩酸にとかすと、旋光能の減少は観測されるけれども、有機溶媒にとかすと、フリーのオレフィンを添加しなければ、旋光能の減少は観測されない。

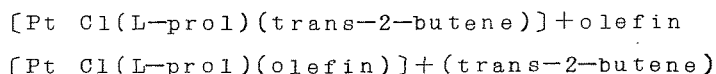
アセトン中でフリーのオレフィンを添加した場合の反応は次の速度式にしたがう。

$$R = k[F][\text{complex}]$$

([F]は添加したオレフィンの濃度)

この反応の活性化エネルギーは比較的小さく、8~9 kcal/mole、活性化エントロピーは大きな負の値をもち、したがって頻度因子は非常に小さい。このことから、フリーのオレフィンを添加した場合のラセミ化反応機構は、中間体として5配位錯体を経る2分子反応であると推定した。

次の置換反応において、反応するオレフィンとして立体障害の大きな置換基をもつものを用いると、二次反応速度定数は小さく、また頻度因子も小さい。



速度定数は、スチレン > trans-2-ブテン > 2-メチル-2-ブテン > 2,3-ジメチル-2-ブテンの順に小さくなる。

オレフィンの置換基の電子的効果をみるため、パラ置換したスチレン誘導体の錯体、 $[\text{Pt Cl}(\text{L-prol})(p\text{-x-styrene})]$ を合成した。この錯体は有機溶媒中で自ら旋光能の減少を示す。電子吸引性の置換基をもつオレフィンほど反応速度が早いことがわかった。

第6章

本研究の概要と今後の問題点を述べた。

論文審査結果の要旨

金属オレフィン錯体は古くから知られていたが、その構造、反応などが明らかとなったのは比較的最近である。ことにオレフィンを含む光学活性な白金(Ⅱ)錯体はごく限られたものしか知られていないし、その内容も安定度定数に関するものだけである。本研究は光学活性配位子として活性アミノ酸を用いた白金(Ⅱ)-オレフィン錯体の光学活性なものを新たに合成し、その構造、反応について詳細な研究を行ったものである。全6章からなる。

第1章は緒言で、この問題の歴史的背景ならびに現在における問題点を指摘し、本研究の方針をのべたものである。

第2章は白金(Ⅱ)エチレン錯体の置換反応によってアミノ酸を配位させた新化合物を合成する方法をのべたものである。エチレンおよび塩化物イオンリガンドのトランス効果をうまく利用することにより、エチレンのトランス位にアミノ酸のアミノ基をもつ異性体と、同位置にアミノ酸のカルボキシルイオンをもつ異性体を任意に合成することに成功した。

第3章は第2章で合成した新化合物の赤外および可視紫外吸収スペクトルをしらべたもので、2種の異性体を区別し同定することに成功するとともに、エチレンとアラニンなどアミノ酸との間には大きい相互作用のないことを指摘した。また可視紫外吸収帯の移行は主としてエチレンのシス位にある配位原子の種類に依存することが示された。

第4章は、光学活性なアミノ酸を含む白金(Ⅱ)オレフィン錯体の円偏光二色性についてのべたものである。著者はまず精密な円偏光二色性スペクトルの実験結果を提示したのち、配位しているオレフィンの絶対配置を考察した。その結果、白金(Ⅱ)錯体の $27,000\sim 28,000\text{cm}^{-1}$ 領域($d-d$ 遷移領域)の最もつよい円偏光二色性ピークの符号により、正のものはS、負のものはRと帰属されることを発見した。

第5章はラセミ化および置換反応に関する研究である。まず配位オレフィンのラセミ化は、オレフィンC-C軸まわりの回転を伴うことを指摘したのち、トランス-2-ブテン、2-メチル-2-ブテンなどをもつ白金(Ⅱ)錯体のラセミ化をくわしく速度論的に追跡し、反応の機構は2分子の分子間反応によることを結論した。またこれらオレフィンの置換反応も同様に追跡し、やはり2分子反応的分子間機構であることを見出した。

第6章はまとめと今後の展望をのべたものである。このように紺谷和夫の論文は入念な実験による新事実の発見、それに対するきわめて妥当な考察を行ったもので、この分野の発展に大きく貢献すると思われる。よって博士学位論文として合格と認める。